

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-29747

(P2001-29747A)

(43)公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 0 1 D 53/86  
A 6 1 L 9/00  
9/20  
B 0 1 D 53/87

識別記号  
Z A B

F I  
B 0 1 D 53/36  
A 6 1 L 9/00  
9/20  
B 0 1 J 21/06  
35/02

テマコト<sup>7</sup>(参考)  
Z A B J 4 C 0 8 0  
C 4 D 0 2 4  
4 D 0 3 7  
A 4 D 0 4 8  
J 4 D 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-210246

(22)出願日 平成11年7月26日 (1999.7.26)

(71)出願人 000001993  
株式会社島津製作所  
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 田原 修  
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地  
株式会社島津製作所内

(74)代理人 100085464  
弁理士 野口 繁雄

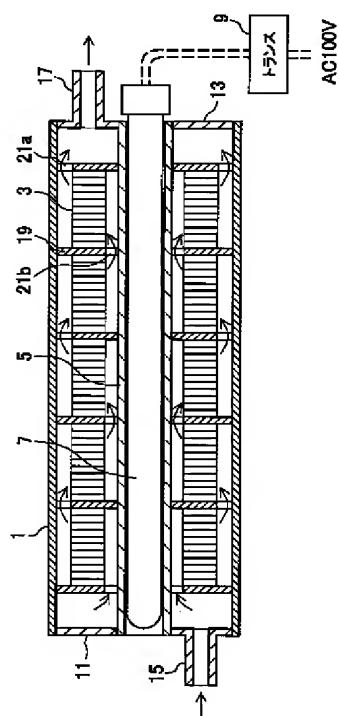
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光化学酸化分解方法及び光化学酸化分解反応器

(57)【要約】

【課題】 光化学酸化分解能を向上させる。

【解決手段】 低圧水銀灯7により光触媒に紫外線が照射されると、流体試料中の汚染物質が酸化されるとともに、オゾンが生成し、そのオゾンによっても汚染物質が酸化される。さらにオゾンは光触媒の還元種も酸化するので、光触媒の酸化作用が促進される。ハニカム3の表面には活性炭も塗布されており、汚染物質を一時保存するとともに、オゾンの分解も行なう。そのオゾン分解時に活性酸素が多数生成し、その活性酸素も酸化反応に寄与する。試料入口15から反応管1に導入された流体試料は、流通孔21b、ハニカム3、流通孔21a、ハニカム3、流通孔21b、ハニカム3、流通孔21a、ハニカム3、流通孔21b、ハニカム3及び流通孔21aを介して、試料出口17から排出される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】流体試料を光触媒及び活性炭に接触させつつ、その流体試料に紫外線を照射し、かつオゾンを共存させることを特徴とする光化学酸化分解方法。

【請求項2】前記光触媒は二酸化チタンであり、前記紫外線は400nm以下の光である請求項1に記載の光化学酸化分解方法。

【請求項3】反応器ケースの中心部に棒状の低圧水銀灯を配し、前記反応器ケースと前記低圧水銀灯の間に、円筒状であり、その円筒の胴体には半径方向に放射状に貫通する複数個の孔が形成されたハニカム状の基材の表面に活性炭及び光触媒が塗布された酸化分解部材を、前記低圧水銀灯がその円筒状の中心部に位置するように、かつ前記反応器ケース及び前記低圧水銀灯と間隔をもって配し、流体試料は、前記酸化分解部の内壁側から外壁側、又は外壁側から内壁側に流れるようにしたことを特徴とする光化学酸化分解反応器。

【請求項4】前記酸化分解部材は軸方向に2以上に分割されており、その分割された基材の間に、前記低圧水銀灯側又は前記反応器ケース側に流通孔が形成された1又は複数の隔壁部材をさらに備え、流体試料は、前記隔壁部材に沿って、前記酸化分解部の内壁側から外壁側、及び外壁側から内壁側を交互に流れるようにした請求項3に記載の光化学酸化分解反応器。

【請求項5】前記酸化分解部材と前記反応器ケースの間若しくは前記酸化分解部材と前記低圧水銀灯の間又はその両方に1又は複数の隔壁部材をさらに備え、流体試料は、前記隔壁部材に沿って、前記酸化分解部の内壁側から外壁側、及び外壁側から内壁側を交互に流れるようにした請求項3に記載の光化学酸化分解反応器。

【請求項6】前記光触媒は二酸化チタンである請求項3から5のいずれかに記載の光化学酸化分解反応器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、汚染流体を光触媒で酸化処理して浄化する光化学酸化分解方法及び光化学酸化分解反応器に関するものである。光化学酸化分解方法及び光化学酸化分解反応器は、大気、水質、土壤などの環境浄化に適用される。光触媒の作用は、光触媒に光が有効に照射され、光照射される光触媒の表面積が大きいことが重要であり、さらにオゾンを存在させるなど、光触媒の活性を増加する手段を付加することでさらに環境浄化の効果が増大し、応用分野が拡大する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、光触媒は、強い酸化力により、汚染、殺菌、消臭、浄化などを目的として、応用が世界中で開発されている。光触媒では、400nm以下の光によって電子と正孔が表面に生じ、それぞれ酸化還元反応を生じる。すなわち、 $O_2^-$ と $OH^-$ がその活性種として生成する。しかし、光触媒だけの触媒活性（酸化作用）

には限界があり、さらに触媒活性を高める手段として、白金を光触媒に添加する方法や、光触媒を微粉末にする方法、太陽光に多い可視光も吸収する光触媒の開発など、多種多様の方法が試みられている。しかし、いずれの方法も、まだ実用段階ではない。

【0003】また、本発明者により、光触媒反応にオゾンを共存させると酸化反応が促進されることが確認されている。その効果現象は下記のとおりと考えられる。

①光触媒による活性種生成の酸化反応…本来の光触媒の10浄化作用、

②オゾンによる酸化反応…光触媒では分解できない高分子成分を酸化して低分子成分にする。ただし、オゾンによる酸化反応では炭酸ガスと水にまで完全分解せず、中間体を生成する。

③オゾンによる光触媒の還元種の酸化…光触媒表面では、酸化作用だけでなく還元作用も同時進行しているが、オゾンが共存すると還元種の酸化を行なうために、光触媒の酸化作用が促進される。

④触媒によるオゾン分解…オゾンの使用は廃棄流体中の20残存オゾンが問題になるが、光触媒がオゾンを分解する。その際、活性酸素が生成し、その活性酸素も酸化反応に寄与する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】光触媒活性を高める手段として検討されている、白金を光触媒に添加する方法、光触媒を微粉末にする方法、太陽光に多い可視光も吸収する触媒の開発などの方法では、光触媒が高価になり、かつ期待するほど光触媒活性が高まっていないのが現状である。また、光触媒反応にオゾンを共存させる方法も、環境浄化においては触媒活性がまだ不十分である。そこで本発明は、光化学酸化分解能を向上させることができる光化学酸化分解方法及び光化学酸化分解反応器を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の光化学酸化分解方法は、流体試料を光触媒及び活性炭に接触させつつ、その流体試料に紫外線を照射し、かつオゾンを共存させることによる光化学酸化分解方法である。

【0006】反応系に活性炭を存在させることにより、40活性炭による汚染物質の一時保存及び活性炭によるオゾン分解が起こる。活性炭は、試料流体中の汚染物質と平衡関係になるように汚染物質を着脱する。すなわち、光化学反応が追随できない高濃度では汚染物質を吸着し、試料中の汚染物質濃度が低くなれば脱着するので、光化学酸化分解能を向上させることができる。さらに、活性炭はオゾンの分解にも関与し、そのオゾン分解能は光触媒より高く、活性酸素を多数生成し、その活性酸素も酸化反応に寄与するので、光化学酸化分解能を向上させることができる。また、活性炭によるオゾンの分解により、処理後の流体試料中のオゾン濃度を低減させること

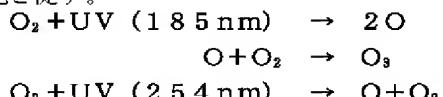
ができる。

【0007】本発明の光化学酸化分解反応器は、反応器ケースの中心部に棒状の低圧水銀灯を配し、反応器ケースと低圧水銀灯の間に、円筒状であり、その円筒の胴体には半径方向に放射状に貫通する複数個の孔が形成されたハニカム状の基材の表面に活性炭及び光触媒が塗布された酸化分解部材を、低圧水銀灯がその円筒状の中心部に位置するように、かつ反応器ケース及び低圧水銀灯と間隔をもって配し、流体試料は、酸化分解部の内壁側から外壁側、又は外壁側から内壁側に流れるようにしたものである。

【0008】活性炭及び光触媒を保持する基材をハニカム状に形成することにより、流体試料と活性炭及び光触媒の接触面積を大きくすることができる。さらに、その基材を、複数個の孔が円筒の胴体の半径方向に放射状に貫通するように円筒状に形成し、その中心に棒状の低圧水銀灯を配置することにより、ハニカム状の全ての孔に光を照射することができ、光化学酸化分解能を向上させることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】光化学酸化分解方法において、光触媒の好ましい例は二酸化チタンであり、紫外線は400 nm以下のものであることが好ましい。そのような紫外線を発生する光源は、光触媒に広く利用されているブラックライトでもよいが、より効果的にするにはオゾン発生の可能な低圧水銀灯が好ましい。流体試料に紫外線を照射すると、次のような反応が起り、流体試料中に酸素原子やオゾンが発生する。この酸素原子やオゾンが二酸化チタンからなる光酸化触媒の作用とともに、汚染物質の酸化を促す。



光触媒の酸化作用とともに、酸素原子やオゾンも酸化力を持っているので、光化学酸化分解能をさらに向上させることができる。

【0010】光化学酸化分解反応器において、酸化分解部材を軸方向に2以上に分割し、その分割された基材の間に、低圧水銀灯側又は反応器ケース側に流通孔が形成された1又は複数の隔壁部材をさらに備えることが好ましい。又は、酸化分解部材と反応器ケースの間若しくは酸化分解部材と低圧水銀灯の間又はその両方に1又は複数の隔壁部材をさらに備えることが好ましい。その結果、流体試料は、隔壁部材に沿って、酸化分解部の内壁側から外壁側、及び外壁側から内壁側を交互に流れるようにでき、流体試料と活性炭及び光触媒の接触時間を長くすることができる。また、光触媒の好ましい例は二酸化チタンである。

【0011】

【実施例】図1は、光化学酸化分解器の一実施例を示す

断面図である。ステンレスからなる円筒状の反応管（反応器ケース）1の中心部に、石英ガラスからなる保護管5が備えられている。反応管1の寸法は、内径が120 mm、長さが500 mmである。保護管5の内部の中心軸上には、低圧水銀灯7が配置されている。低圧水銀灯7の出力は20 Wであり、トランス9を介して、100 V交流電源に電気的に接続されている。低圧水銀灯7は、185 nm及び254 nmの波長の紫外光を発し、その紫外光により酸素からオゾンを生成する。反応管1の両端には、蓋11、13が設けられており、反応管1、保護管5間の空間が封止されている。蓋11には、反応管1内に流体試料を導入すべく試料入口15が設けられており、蓋13には流体試料を反応管1外に排出すべく試料出口17が設けられている。

【0012】反応管1、保護管5間の空間に、円筒状の5個のハニカム（光反応酸化部材）3が、反応管1の内壁及び保護管5の外壁とそれぞれ間隔をもって、かつそれらの中心部に保護管5が位置するように配置されている。隣接するハニカム3、3間及び両端側に配置されたハニカム3の蓋11、13側には、円盤状の隔壁19がそれぞれ配置されている。隔壁19は、ハニカム3を支持するとともに、その反応管1の内壁側又は保護管5の外壁側に設けられた流通孔21a、21bを有し、反応管1の内壁側に流通孔21aが設けられた隔壁19と、保護管5の外壁側に流通孔21bが設けられた隔壁19とが交互に並べられて、反応管1内における流体試料の流路を構成する。

【0013】図2は、ハニカム3を示す構成図であり、(A)は側面図、(B)は(A)のB-B'位置に沿った断面図、(C)は(A)のC-C'位置に沿った断面図である。ハニカム3は不織布からなる基材により、胴体の厚みWが40 mmの円筒状に形成されており、その胴体には半径方向に放射状に貫通する孔（セル）が形成されている。そのセルは円筒の軸方向にも半径方向にも密に配列され、その円筒軸方向のピッチが約10 mmである。その不織布の表面に活性炭が塗布され、さらにその上から光触媒としての二酸化チタンが塗布されている。

【0014】試料入口15から反応管1内に導入された流体試料は、流通孔21bを介してハニカム3の内壁側に導かれ、セル内を内壁側から外壁側に流れ、さらに流通孔21aを介して次のハニカム3の外壁側に導かれ、そのハニカム3のセル内を外壁側から内壁側に流れ、さらに、流通孔21b、ハニカム3、流通孔21a、ハニカム3、流通孔21b、ハニカム3及び流通孔21aを介して、試料出口17から排出される。

【0015】低圧水銀灯7を点灯してハニカム3に塗布された光触媒に紫外線が照射されると、流体試料中の汚染物質が酸化されるとともに、流体試料中の酸素からオゾンが生成し、そのオゾンによっても汚染物質が酸化さ

れる。さらにオゾンは光触媒の還元種も酸化するので、光触媒の酸化作用が促進される。流体試料中の汚染物質濃度が高濃度のときには、ハニカム3の表面に塗布された活性炭に汚染物質が一時的に吸着され、その後分解される。活性炭は汚染物質の一時的保持だけでなく、オゾンの分解も行なう。そのオゾン分解時に活性酸素が多数生成し、その活性酸素も酸化反応に寄与する。このようにして、流体試料中の汚染物質を分解することができる。

【0016】次に、この実施例の分解能を評価すべく、種々の気体試料を反応管1内に導いて、その除去率を調\*

処理方式		オゾン処理	光触媒処理	ホトケミ処理1	ホトケミ処理2
ハニカム構成	オゾン	○		○	○
	光触媒		○	○	○
	活性炭				○
除去率(%)	トルエン	50	100	100	100
	キシレン	67	100	100	100
	トリクロロエチレン	0	40	88	100
	テトラクロロエチレン	0	81	94	100
	オゾン残存率(%)	100	.....	1	0.1

【0018】表1中のオゾン残存率における「.....」は、反応系にオゾンが存在しないことを示す。表1から、本発明の実施例であるホトケミ処理2が最も分解効率が高く、かつオゾンの分解効率も高いことがわかる。また、オゾン処理ではオゾン残存率が高く、ホトケミ処理1でも残存率1%のオゾンが残存するので、反応器の排出流路にオゾン分解器を設ける必要があるが、ホトケミ処理2ではオゾンは活性炭や二酸化チタンでほとんど分解されており、オゾン分解をホトケミ処理2の光化学反応系に組み入れることにより、実用的な反応系が見出だされたといえる。

【0019】図3は、光化学酸化分解器の他の実施例を示す断面図である。反応管1の中心部に保護管5が備えられており、保護管5の内部に低圧水銀灯7が配置されている。反応管1の両端には、蓋11、13が設けられている。蓋11には試料入口15、蓋13には試料出口17が設けられている。反応管1、保護管5間の空間に、円筒状のハニカム3aが、反応管1の内壁及び保護管5の外壁とそれぞれ間隔をもって、かつその中心部に保護管5が位置するように配置されている。反応管1、ハニカム3a間にリング状の隔壁23aが配置され、保護管5、ハニカム3a間にリング状の隔壁23bが配置されている。隔壁23a、23bは、反応管1、ハニカム3a間の空間又は保護管5、ハニカム3a間の空間をハニカム3aの軸方向に分割するものであり、ハニカム3aの軸方向に交互に配置されており、ハニカム3を支持するとともに、反応管1内における流体試料の流路を構成する。

【0020】ハニカム3aは不織布からなる基材により円筒状に形成されており、その胴体には半径方向に放射状に貫通するセルが形成されている。そのセルは円筒の※50

\*べた。また、比較例として、不織布のみからなるハニカム及び不織布に光触媒のみを塗布したハニカムを用意し、オゾン分解作用のみによる分解能(オゾン処理)、光触媒分解作用のみによる分解能(光触媒処理)、光触媒分解作用+オゾン分解作用による分解能(ホトケミ処理1)についても調べた。表1にその結果を示す。ガス流量は4リットル/分で行なった。図1の実施例の結果は、光触媒分解作用+オゾン分解作用+活性炭作用(ホトケミ処理2)に示す。

10 【0017】

【表1】

20※軸方向にも半径方向にも密に配列されている。その不織布の表面に活性炭が塗布され、さらにその上から光触媒としての二酸化チタンが塗布されている。試料入口15から反応管1内に導入された流体試料は、ハニカム3の内壁側に導かれ、その後、ハニカム3aのセル及び隔壁23a、23bにより構成された流路に沿って、ハニカム3a内壁側から外壁側、及び外壁側から内壁側を交互に流れ、試料出口17から排出される。この実施例においても、図1の実施例と同様に、流体試料と活性炭及び光触媒の接触面積を大きくすることができ、かつハニカム3aの全てのセルに光を照射することができるので、光化学酸化分解能を向上させることができる。

【0021】図4は、光化学酸化分解器のさらに他の実施例を示す断面図である。図1や図3の実施例と同様に、反応管1の中心部に保護管5が備え、保護管5の内部に低圧水銀灯7が配置されており、反応管1の両端には、蓋11、13が設けられている。反応管1、保護管5間の空間に円筒状のハニカム3aと隔壁23a、23bが配置されて、反応管1内における流体試料の流路を構成している。ハニカム3aと隔壁23a、23bの構造は図3の実施例と同じものであるが、図1の実施例と同じものとしてもよい。

【0022】この実施例では、蓋11の中央部の保護管5の位置に、保護管5内に流体試料を導入する試料入口15が設けられ、蓋11の外周部(保護管5より外側の位置)に試料出口17が設けられている。この実施例によれば、流体試料はまず保護管5内に導入され、保護管5内を流れるうちに低圧水銀灯7からの紫外線が照射されて流体試料中の酸素からオゾンを生成する。そのオゾンを含む流体試料がハニカム3aの光触媒の層に導かれ光酸化分解される。

【0023】本発明は、実施例に限定されるものではなく、活性炭と光触媒の形状について、ハニカム状、纖維状、板状、球状又は薄膜状など限定されるものではないが、ランプ光が光触媒に十分に照射される構造としてはハニカム状であることが好ましい。さらに反応管は円筒状で、ランプ光の反射の大きな金属管又は金属を内面コーティングした樹脂やガラスなどが望ましい。またオゾンは反応系内で生成してもよいし、予め生成されたオゾンを反応系に導入してもよい。試料成分の大多数が気体の場合は、試料ガスの酸素を利用した無声放電法や紫外線照射法を採用すると効果的である。また、本発明は気体試料に限らず、液体試料に適用することもできる。

## 【0024】

【発明の効果】本発明の光化学酸化分解方法は、流体試料を光触媒及び活性炭に接触させつつ、その流体試料にオゾンの存在下で紫外線を照射するようにしたので、活性炭による汚染物質の一時保存が起り、光化学酸化分解能を向上させることができ、さらに、活性炭はオゾンの分解にも関与し、そのオゾン分解能は光触媒より高く、活性酸素を多数生成し、その活性酸素は酸化反応に寄与するので、光化学酸化分解能を向上させることができる。また、活性炭によるオゾン分解により、処理後の流体試料中のオゾン濃度を低減させることができる。

【0025】本発明の光化学酸化分解反応器は、反応器ケースの中心部に棒状の低圧水銀灯を配し、反応器ケースと低圧水銀灯の間に、円筒状であり、その円筒の胴体には半径方向に放射状に貫通する複数個のセルが形成されたハニカム状の基材の表面に活性炭及び光触媒が塗布された酸化分解部材を、低圧水銀灯がその円筒状の中心部に位置するように、かつ反応器ケース及び低圧水銀灯

と間隔をもって配し、反応器ケース、酸化分解部材間の空間及び低圧水銀灯、酸化分解部材間の空間に1又は複数の隔壁部材をさらに備え、流体試料は、隔壁部材に沿って、酸化分解部の内壁側から外壁側、及び外壁側から内壁側を交互に流れるようにしたので、流体試料と活性炭及び光触媒の接触面積を大きくすることができ、かつハニカム状の全てのセルに光を照射することができる。光化学酸化分解能を向上させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

10 【図1】光化学酸化分解器の一実施例を示す断面図である。

【図2】同実施例のハニカムを示す構成図であり、

(A)は側面図、(B)は(A)のB-B'位置に沿った断面図、(C)は(A)のC-C'位置に沿った断面図である。

【図3】光化学酸化分解器の他の実施例を示す断面図である。

【図4】光化学酸化分解器のさらに他の実施例を示す断面図である。

## 20 【符号の説明】

1 反応管

3, 3a ハニカム

5 保護管

7 低圧水銀灯

9 トランス

11, 13 蓋

15 試料入口

17 試料出口

19, 23a, 23b 隔壁

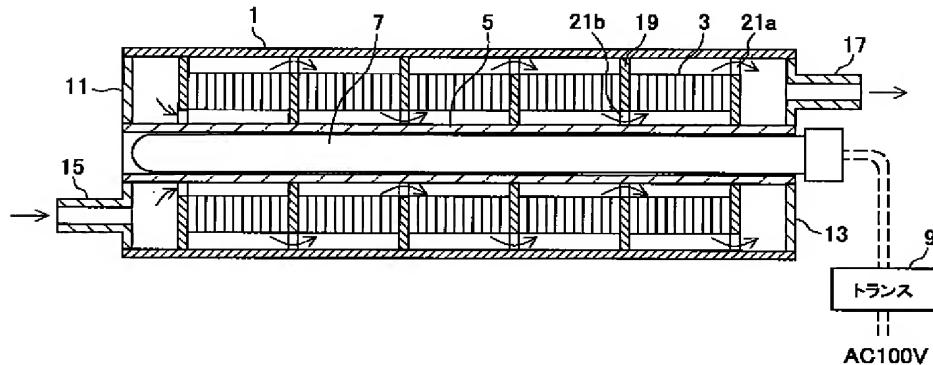
21a, 21b 流通孔

30

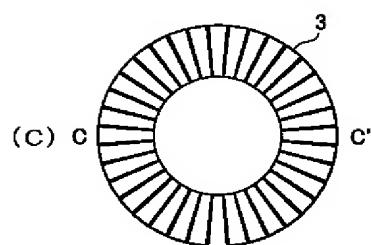
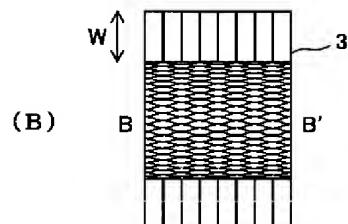
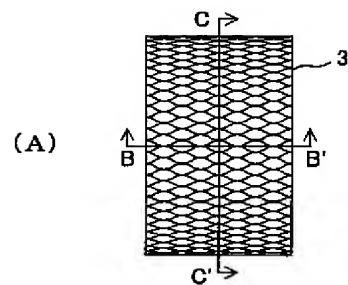
トランス

AC100V

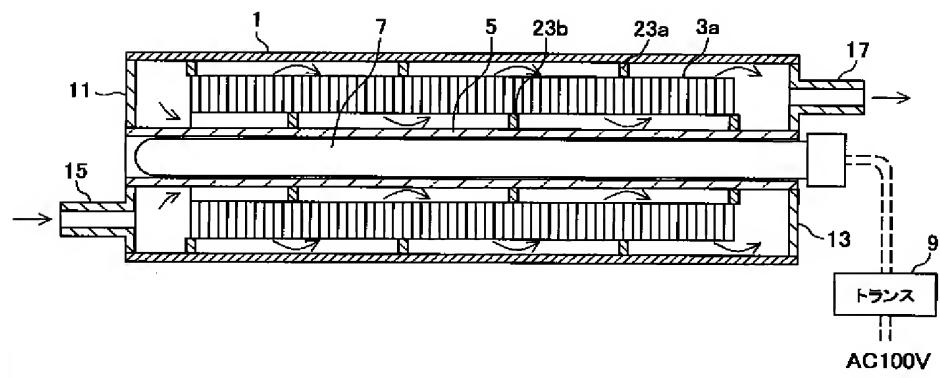
【図1】



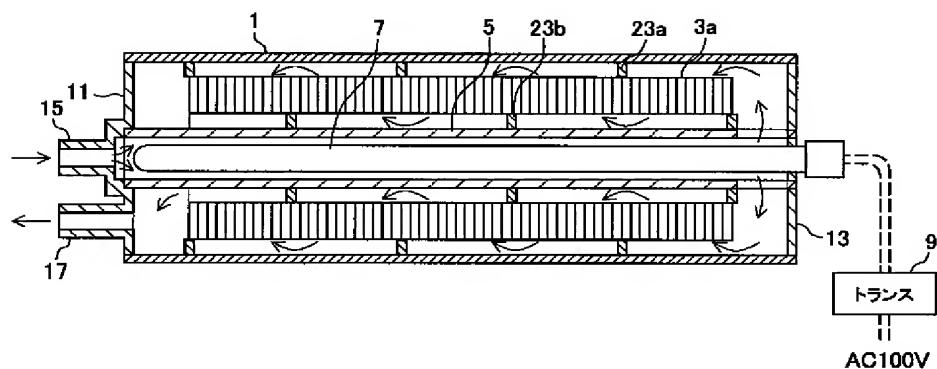
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

B 0 1 J 21/06  
35/02  
35/04  
C 0 2 F 1/72  
1/78

識別記号

3 0 1  
1 0 1

F I

B 0 1 J 35/04  
C 0 2 F 1/72  
1/78  
1/28  
1/32

テマコト<sup>4</sup> (参考)

3 0 1 A 4 G 0 6 9  
1 0 1

D

// C O 2 F 1/28  
1/32

B O 1 D 53/36

B  
G

F ターム(参考) 4C080 AA10 BB01 CC01 MM02 MM08  
NN05 QQ11  
4D024 BA02 DB10 DB24  
4D037 AA11 AB02 BA18 CA12  
4D048 AA17 AB01 AB03 AC07 BA05X  
BA07X BA13X BA41X BB02  
BB13 CA01 CC25 CC32 CC34  
CC38 EA01  
4D050 AA12 AB07 AB12 AB19 BB01  
BB02 BC05 BC06 BC09 BC10  
BD02 BD08 CA06  
4G069 AA03 BA04A BA04B BA08A  
BA08B BA48A CA07 CA10  
CA16 CA19 EA10 EA18 EA26  
EA27 EB06 EB10 EB15Y  
EE07